

BEST AVAILABLE COPY



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



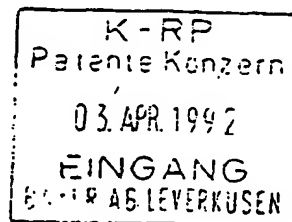
DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑩ DE 40 30 707 A 1

⑳ Aktenzeichen: P 40 30 707.7  
㉔ Anmeldetag: 28. 9. 90  
㉕ Offenlegungstag: 2. 4. 92

*ret. M.*

*D. Steiling*  
⑤ Int. Cl. 5:  
C 01 G 35/00  
C 01 G 33/00



DE 40 30 707 A 1

⑦① Anmelder:  
Hermann C. Starck Berlin GmbH & Co KG, 1000  
Berlin, DE

⑦④ Vertreter:  
Steiling, L., Dipl.-Chem. Dr., Pat.-Ass., 5090  
Leverkusen

⑦② Erfinder:  
BludBus, Walter, Dipl.-Chem. Dr., 3387 Vienenburg,  
DE; Feuerhahn, Erk-Rüdiger, 3360 Osterode, DE;  
Zimmermann, Horst, 3388 Bad Harzburg, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Verfahren zur Herstellung von fluoridarmen Tantal-/Niob-Oxidhydraten bzw. Oxiden

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von  
fluoridarmen Tantal- und Niob-Oxidhydraten durch Fällung  
mit Ammoniaklösung aus fluorwasserstoffhaltigen Tantal-  
und/oder Nioblösungen.

DE 40 30 707 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von fluoridarmen Tantal- und Niob-Oxidhydraten durch Fällung mit Ammoniaklösung aus fluorwasserstoffhaltigen Tantal- und/oder Nioblösungen.

Üblicherweise werden tantal- und niobhaltige Mineralien oder Konzentrate mit HF bzw. Gemischen aus HF/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aufgeschlossen. Die gebildeten Tantal-/Niob-Heptafluorokomplexe lassen sich durch Solventextraktion reinigen und trennen (G. L. Miller, "Tantalum and Niobium", [Butterworths] London 1959).

Die bei der Solvent-Extraktion erhaltenen Heptafluorokomplexe werden in die Wasserphase gestrippt und aus dieser mit Ammoniak gefällt. Die Tantal-/Niob-Hydroxide gewinnt man dann durch Filtration und Waschung der Filterkuchen mit verdünnten Ammoniaklösungen. Dieser Prozeß wird in der US-A 31 12 991 sowie der DE-A 34 28 788 beschrieben.

Gelingt es nicht, die Fluorid-Ionen weitestgehend aus dem Filterkuchen auszuwaschen, dann entstehen bei der nachfolgenden Kalzination zur Umwandlung in die fluoridarmen Oxide erhebliche Korrosionsprobleme an den Apparaturen. Erschwert wird unter diesen Bedingungen auch die Abgasreinigung der Röstgase.

Ein Nachteil dieser Verfahren liegt auch darin, daß ein sehr hoher Einsatz an Ammoniak pro kg Oxid aufzuwenden ist, der letztlich ungenutzt ins Abwasser abgegeben werden und dieses zur Ammoniak-Rückgewinnung einer aufwendigen Nachbehandlung unterzogen werden muß.

Aufgabe der Erfindung war es daher, ein Verfahren zu entwickeln, das

- a) eine Reduzierung des Fluorgehaltes unter einen Wert von weniger als 0,5 Gew.-% ermöglicht und
- b) eine Reduzierung des Ammoniak-Verbrauchs und damit eine Verminderung der zu entsorgenden Ammoniak-/Ammoniumsalslösungen bewirkt.

Es wurde nun gefunden, daß diese Aufgabe dadurch gelöst werden kann, wenn man den Filtrerrückstand in mindestens zwei Stufen auswäscht, ihn dabei in einer ersten Waschung mit einer verdünnten Ammoniaklösung und einer zweiten Waschung mit reinem Wasser unterzieht.

Gegenstand dieser Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung fluoridarmer Tantal- und/oder Niobhydroxide durch Fällung mit Ammoniaklösung aus fluorwasserstoffsäuren Tantal- und/oder Nioblösungen, wobei die sauren Lösungen unter Rühren in vorgelegte Ammoniaklösung bis zum Erreichen eines pH-Wertes von ca. 9 eingetragen werden und der entstehende Hydroxidniederschlag nach dem Abfiltrieren der Suspension in einer ersten Stufe mit einer 1- bis 10%igen Ammoniaklösung und in einer zweiten Stufe mit reinem Wasser gewaschen wird.

Dabei ist der erzielte Fluorgehalt im resultierenden Oxidhydrat umgekehrt proportional der in der Waschlösung eingesetzten Menge Ammoniak, d. h. je mehr Ammoniaklösungen man beim Waschen verwendet, um so niedriger wird der Fluor-Wert im Oxidhydrat.

In einer bevorzugten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens mit dem Ergebnis einer weitestgehenden Fluorid-Reduzierung und Ammoniak-Einsparung hat sich folgender Wasch-Verfahrenszyklus ergeben, bei dem das Waschwasser aus der zweiten Waschstufe mit konzentrierter Ammoniaklösung auf einen

NH<sub>3</sub>-Gehalt von ca. 3 Gew.-% eingestellt wird und für die erste Waschstufe der nachfolgenden Hydroxid-Charge eingesetzt wird.

Eine ca. 3- bis 4%ige Tantal- oder Niob-Hydroxidsuspension wird somit filtriert und mit einer 3%igen Ammoniaklösung gewaschen (erste Waschung). Diese Waschlösung wird in den entleerten Neutralisationsbehälter gegeben und in der nächsten Fällung (Neutralisation) wieder verwendet. Das freie Ammoniak bewirkt dabei eine Teilneutralisation und reduziert die für eine vollständige Fällung benötigte Ammoniak-Menge.

In einem zweiten Waschgang wird der Filterkuchen mit reinem Wasser behandelt. Die gebrauchte Waschlösung wird in den entleerten Behälter für die erste Waschung gegeben und dort mit so viel 25%igem Ammoniakwasser versetzt, daß eine 3%ige Lösung entsteht, die nun für die erste Waschung des folgenden Zyklus eingesetzt werden kann. Nach diesem Verfahren hergestellte Hydroxide enthalten weniger als 0,5% Fluor. Sie können durch thermische Behandlung bei Temperaturen oberhalb 800°C zu fluoridarmen Oxiden umgesetzt werden.

Der Vorteil des Verfahrens liegt darin, daß weniger Ammoniak und Wasser verbraucht wird, um zu niedrigeren Fluorid-Werten im Endprodukt zu gelangen als bei herkömmlichen Verfahren.

Im folgenden wird die Erfindung beispielhaft erläutert, ohne daß hierzu eine Einschränkung zu sehen ist.

## Beispiel 1

Ca. 6 l einer 3%igen Ammoniaklösung wurden mit 2,5 l einer niobfluoridhaltigen Lösung (Konzentration: ca. 120 g Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/l) versetzt. Unter Rühren wurde eine 25%ige Ammoniaklösung bis zu einem pH-Wert von ca. 9 hinzugegeben. Danach wurde die Suspension filtriert und mit 6 l einer 3%igen Ammoniaklösung gewaschen. Es schloß sich eine zweite Waschung mit 5 l reinem Wasser an. Der Filterkuchen enthielt nach dem Trocknen noch 0,44% Fluor.

## Beispiel 2

Ca. 7 l einer 3%igen Ammoniaklösung wurden mit 2,5 l Niobfluoridlösung versetzt (Beladung ca. 124 g Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/l). Unter Rühren erfolgte die Zugabe einer 25%igen Ammoniaklösung bis pH 9. Nach Filtration der Suspension wurde der Filterkuchen mit 7 l einer 3%igen Ammoniaklösung gewaschen. Es schloß sich eine zweite Waschung mit 6 l reinem Wasser an. Die Fluor-Analyse im getrockneten Hydroxid ergab 0,31%.

## Beispiel 3

Ca. 7 l der aus Versuch 2 angefallenen ersten Waschlösung wurden unter Rühren mit 2,5 l Niobfluoridlösung (Beladung ca. 120 g Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/l) versetzt. Anschließend wurde eine 25%ige Ammoniaklösung bis pH 9 hinzugegeben. Die Waschung erfolgte wie in Beispiel 2. Dabei wurde die aus Beispiel 2 angefallene und gebrauchte Lösung aus der zweiten Waschung (ca. 6 l) mit 25%igem Ammoniakwasser auf 3%ig eingestellt. Die zweite Waschung erfolgte dann mit 6 l reinem Wasser. Der Fluorid-Wert im getrockneten Filterkuchen betrug 0,22%.

## Beispiel 4

Ca. 7 l einer 3%igen Ammoniaklösung wurde mit 1,5 l

einer tantalfluoridhaltigen Lösung versetzt. Beladung ca. 200 g  $Ta_2O_5/l$ ). Das gefällte Hydroxid wurde filtriert und mit 7 l einer 3%igen Ammoniaklösung gewaschen. Es schloß sich eine zweite Waschung mit 6 l reinem Wasser an. Der getrocknete Filterkuchen enthielt 0,20% Fluor.

#### Beispiel 5

Ca. 7 l einer 3%igen Ammoniaklösung wurden mit 2 l einer Tantalfluoridlösung versetzt (Beladung 200 g  $Ta_2O_5/l$ ). Es wurde eine 25%ige Ammoniaklösung bis pH 8,5 hinzugefügt. Die Suspension wurde filtriert und mit 7 l einer 3%igen Ammoniaklösung gewaschen. Es schloß sich eine zweite Waschung mit 6 l reinem Wasser an. Der Fluor-Gehalt im Hydroxid betrug 0,28%.

#### Beispiel 6

Ca. 7 l der aus Versuch 5 angefallenen ersten Waschlösung wurde unter Rühren mit 2 l Tantalfluoridlösung versetzt (Beladung ca. 200 g  $Ta_2O_5/l$ ). Zum Erreichen des pH 8,5 wurde 25%iges Ammoniakwasser hinzugegeben. Die Waschung erfolgte wie unter Versuch 5. Es wurde die aus Versuch 5 angefallene gebrauchte Lösung (zweite Waschung, ca. 6 l) mit 25%igem Ammoniakwasser auf 3%ig eingestellt. Die zweite Waschung erfolgte mit reinem Wasser. Der Fluor-Wert im getrockneten Filterkuchen wurde zu 0,25% bestimmt.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung fluoridarmer Tantal- und/oder Niobhydroxide durch Fällung mit Ammoniaklösung aus fluorwasserstoffsäuren Tantal- und/oder Nioblösungen, wobei die sauren Lösungen unter Rühren in vorgelegte Ammoniaklösung bis zum Erreichen eines pH-Wertes von ca. 9 eingetragen werden und der entstehende Hydroxidniederschlag nach dem Abfiltrieren aus der Mutterlauge in einer ersten Stufe mit einer 1- bis 10%igen Ammoniaklösung und in einer zweiten Stufe mit reinem Wasser gewaschen wird.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Waschwasser aus der zweiten Waschstufe mit konzentrierter Ammoniaklösung auf einen  $NH_3$ -Gehalt von ca. 3 Gew.-% eingestellt und für die erste Waschstufe der nachfolgenden Hydroxid-Charge eingesetzt wird.